(19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-88053

(43)公開日 平成10年(1998) 4月7日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別配号

FΙ

C09D 11/10

C09D 11/10

審査請求 未謝求 請求項の数9 OL (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平8-245352

(22) 出廢日

平成8年(1996)9月17日

(71)出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京福新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 谷口 試

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外2名)

# (54) 【発明の名称】 インクジェット用水性インク組成物

#### (57)【要約】

【課題】 インクジェット用インク組成物を提供する。 【解決手段】 アニオン部分が発色する染料と、一般式

(1):

【化1】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は、同じか又は異なり、水素、 $C1\sim2$ のアルキル;  $R^4$ 、 $R^5$ は、同じか又は異なり、水素、 $C1\sim3$ のアルキル、 $C1\sim3$ のヒドロキシアルキル; 但し、 $R^1\sim R^5$ の炭素数合計は6以下; nは0、1、2) で衰される繰り返し単位を含む水溶性カチオン高分子化合物と、酸と、水とを含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、アニオン部分が発色する染料と、一般式(1):

【化1】

ð

(式中、R¹、R²及びR³は、同じであるか又は異なり、水栗原子又は炭栗数1若しくは2のアルキル基であり、R⁴及びR⁵は、同じであるか又は異なり、水栗原子、炭栗数1~3のアルキル基又は炭栗数1~3のヒドロキシアルキル基であるが、但し、R¹、R²、R³、R⁴及びR⁵の炭栗数の総合計は6以下であり、nは0、1または2である)で表される繰り返し単位を含む水溶性カチオン高分子化合物と、酸と、水とを含むことを特徴とする、インクジェット用インク組成物。

【請求項2】 水溶性カチオン高分子化合物の平均分子 量が300~1000である請求項1に配数のインク 組成物。

【請求項3】 pHが5~11.5である請求項1または2に記載のインク組成物。

【請求項4】 酸が、塩酸、硫酸、酢酸、及び/又はシュウ酸である請求項1、2または3のインク組成物。

【請求項5】 水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、及び/又は有機アミンを更に含む請求項1乃至4のいずれか一項に配徴のインク組成物。

【請求項6】 炭素数1~8の多価アルコールを更に含有する請求項1乃至5のいずれか一項に配数のインク組成物。

【請求項7】 ジェチレングリコールアルキルエーテル 又はプロピレングリコールアルキルエーテルを更に含有 する請求項1乃至6のいずれか一項に記数のインク組成 物。

【請求項 8】 アニオン分散した顔料を含むインク組成物と、請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に配数のインク組成物とを含むことを特徴とする、インクジェット用インク組成物セット。

【請求項9】 アニオン分散した顔料を含むインク組成物として、アニオン分散したカーボンブラックインク組成物を含み、請求項1万至7のいずれか一項に配数のインク組成物として、イエローインク組成物、マゼンタインク組成物、及びシアンインク組成物を含む、請求項8に配数のインク組成物セット。

## 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット用 インク組成物に関する。本発明によるインク組成物をイ ンクジェット記録方式に利用すると、耐水性の優れた印 刷物が得られ、しかも吐出安定性、及び長期保存安定性 にも優れている。

[0002]

【従来の技術】インクジェット記録方式では、従来から、静電吸引方式、空気圧送方式、圧電案子の電気的変形を利用した方式、あるいは加熱発泡時の圧力を利用した方式等によってインク小滴を発生・噴射させ、更にこのインク小滴を記録用紙に付落させて記録を行っている。また、この記録方式に用いる水性インクは、各種の染料を水又は有機溶剤に溶解あるいは分散させて調製されている。

【0003】近年、インクジェット記録では普通紙上の耐水性が求められてきており、これを選成する水性インク組成として、ポリエチレンイミン及びこの変成品を中心としたポリアミンと染料との組合せが穏々検討されてまた。

【0004】例えば、特開昭62-119280号公報 には、水堅牢性インクジェット組成物として、ヒドロキ 20 シエチル化ポリエチレンイミンポリマーと染料成分とか らなるインクが開示されている。しかし、このポリマー は、約65~80型量%のヒドロキシエチル基を含有し ているので、ヒドロキシエチル化の程度に応じて親水性 が大きくなり、耐水性が低下するという欠点があった。 【0005】更に、特別平2-255876号、特別平 2-296876号、及び特開平3-188174号各 公報には、分子量300以上の1級アミノ基を有するポ リアミンと、アニオン染料と、安定性付与剤と、湿潤剤 とを含む組成物が、耐水性水性インキ組成物として配成 30 されている。しかし、これらの各公報の交施例に具体的 に記憶されているポリエチレンイミンは、アニオン染料 へのアタック性が強いので、前配のインキ組成物を高温 で放置すると変色してしまい、インクの安定性の点で課 顕があった。

【0006】特開平7-305011号公報には、塩基性水溶性高分子、揮発性塩基を対イオンとするアニオン 染料、及び揮発性塩基を対イオンとする緩衝剤からなる 水性インクにおいて、これらの各塩基の解離定数を制御することによって耐水性を付与する技術が配成されている。すなわち、この水性インクは、インク液中ではカチオン高分子の解離を抑制しておき、紙上では揮発性塩基を蒸発させて高分子と染料間の造塩反応を進行させることにより、耐水性を付与するものであった。

【0007】特開平8-113743号公報には、耐水性を有するインクとして、特定のアニオン染料と、アミノ酸型ポリアミン又はポリエチレンイミンとを含む水性インクが配成されている。しかし、このインクでは、耐水性を付与する目的に適した染料として、アニオン性含金染料、特定位置にアニオン基とアゾ基とを有する非含50金染料、又は芳香族環を有する非含金アゾ染料を用いる

3

ことが必要であり、染料の選択肢が狭いので、色相や浪 度等に所望の特性を併せ持つインクを作成することが困 難であった。

#### [8000]

【発明が解決しようとする課題】前配のような従来のインクにおいては、一定程度の耐水性を確保することはできるものの、後述する通り、インク混色に伴うブリードを防止することはできなかった。また、ポリエチレンイミン及びその変成品は染料のアタック性が強く、高温で放置すると変色することがあった。

【0009】本発明は、このような従来技術における問題点の解消を課題とするものであり、具体的には、高耐水性、ブリード防止、及びインク保存安定性の優れたインクジェット用インク組成物を提供するものである。

#### [0010]

【課題を解決するための手段】前配の課題は、本発明に よる、少なくとも、アニオン部分が発色する染料と、一 般式(I):

[0011]

【化2】

)

【0012】(式中、R<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、同じであるか又は異なり、水楽原子又は炭菜数1若しくは2のアルキル基であり、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は、同じであるか又は異なり、水業原子、炭素数1~3のアルキル基又は炭素数1~3のヒドロキシアルキル基であるが、但し、R<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>の炭素数の総合計は6以下であり、nは0、1または2である)で衰される繰り返し単位を含む水溶性カチオン高分子化合物と、酸と、水とを含むことを特徴とする、インクジェット用インク組成物によって解決することができる。

【0013】また、本発明は、前記のインク組成物と、アニオン分散した顔料を含むインク組成物とを含むことを特徴とする、インクジェット用インク組成物セットにも関する。

【0014】本明細容において、アルキル基やアルコキシ基などに関して「低級」とは、炭楽数1~4であることを意味する。

【0015】また、本明細書において「ブリード」とは、アニオン部分が発色する染料を含有する水性インク 組成物と、アニオン分散した顔料インク組成物とが配録 紙上で接触した場合に、接触部分から不規則なインク滲 みが生じて、印字品位を劣化させる現象を意味する。

#### [0016]

【発明の突施の形態】本発明のインク組成物において使

用することのできる染料は、アニオン部分が発色する染料 (以下、アニオン部発色染料と称することがある) であれば、特に限定されない。こうした染料としては、カラーインデックスにおいて酸性染料、直接染料、又は食品用色素に分類されているものが有用である。また、アルカリ性領域で可溶な油溶染料に分類される染料を使用することができる。

【0017】これらの染料の具体例を挙げれば、以下のとおりである。

- 10 【0018】C. I. アシッドイエロー1, 3, 11, 17, 19, 23, 25, 29, 36, 38, 40, 4 2, 44, 49, 59, 61, 70, 72, 75, 7 6, 78, 79, 98, 99, 110, 111, 12 7, 131, 135, 142, 162, 164, 16 5、
  - C. I. \$\frac{1}{1}\text{LD-1}, 8, 11, 12, 2
    4, 26, 27, 33, 39, 44, 50, 58, 8
    5, 86, 87, 88, 89, 98, 110, 142,
    144.
- 144、
  20 C. I. フードイエロー3, 4、
  C. I. アシッドレッド1, 6, 8, 9, 13, 14, 18, 26, 27, 32, 35, 37, 42, 51, 5
  2, 57, 75, 77, 80, 82, 85, 87, 8
  8, 89, 92, 94, 97, 106, 111, 11
  4, 115, 117, 118, 119, 129, 13
  0, 131, 133, 134, 138, 143, 14
  5, 154, 155, 158, 168, 180, 18
  3, 184, 186, 194, 198, 209, 21
  1, 215, 219, 249, 252, 254, 26
  30 2, 265, 274, 282, 289, 303, 31
  7, 320, 321, 322,
  C. I. ダイレクトレッド1, 2, 4, 9, 11, 1
  3, 17, 20, 23, 24, 28, 31, 33, 3
  - 3, 17, 20, 23, 24, 28, 31, 33, 3
    7, 39, 44, 46, 62, 63, 75, 79, 8
    0, 81, 83, 84, 89, 95, 99, 113, 1
    97, 201, 218, 220, 224, 225, 22
    6, 227228, 229, 230, 231,
  - C. I. フードレッド7, 9, 14、
- C. I. アシッドブルー1, 7, 9, 15, 22, 2 40 3, 25, 27, 29, 40, 41, 43, 45, 5
  - 4, 59, 60, 62, 72, 74, 78, 80, 8
  - 2, 83, 90, 92, 93, 100, 102, 10
  - 3, 104, 112, 113, 117, 120, 12 6, 127, 129, 130, 131, 138, 14
  - .
  - 0, 142, 143, 151, 154, 158, 16
  - 1, 166, 167, 168, 170, 171, 18 2, 183, 184, 187, 192, 199, 20
  - 3, 204, 205, 229, 234, 236, 24
  - 9.
- 50 C. I. ダイレクトプルー1, 2, 6, 15, 22, 2

6

5, 41, 71, 76, 77, 78, 80, 86, 8
7, 90, 98, 106, 108, 120, 123, 1
58, 160, 163, 165, 168, 192, 19
3, 194, 195, 196, 199, 200, 20
1, 202, 203, 207, 225, 226, 23
6, 237, 246, 248, 249,

C. 1. フードブルー1, 2、
C. 1. アシッドブラック1, 2, 7, 24, 26, 2
9, 31, 48, 50, 51, 52, 58, 60, 6
2, 63, 64, 67, 72, 76, 77, 94, 10
7, 108, 09, 110, 112, 115, 118,
119, 121, 122, 131, 132, 139, 1
40, 155, 156, 157, 158, 159, 19

C. I. ダイレクトプラック17, 19, 22, 32, 38, 51, 56, 62, 71, 74, 75, 77, 94, 105, 106, 107, 108, 112, 113, 117, 118, 132, 133, 146, 154, 168, C. I. フードプラック2。

【0019】また、油溶染料はアルカリ水溶液に可溶な らばいずれも用いることができる。好ましい油溶染料と しては、貧色系としてオイルイエロー105(商品名、 オリエント化学工業株式会社製)、オイルイエロー10 7 (商品名、オリエント化学工業株式会社製)、 C. 1. ソルペントイエロー29、C. 1. ソルペントイエ ロー29(商品名、オリエント化学工象株式会社製)、 C. I. ソルベントイエロー16、C. I. ソルベント イエロー56、、パリファストイエロー1105(商品 名、オリエント化学工業株式会社製)、C. 1. ソルベ ントイエロー82、C. I. ソルベントイエロー77、 C. I. ソルベントイエロー33、C. I. ソルベント イエロー93、C. I. ソルペントイエロー150、 C. I. ソルベントイエロー21、C. I. ソルベント イエロー151、C. I. ソルペントイエロー56、 C. I. ソルベントイエロー16、C. I. ソルベント イエロー33、アイゼンスピロンイエローGRLH(商 品名、保土谷化学工業株式会社製)、アイゼンスピロン イエロー3 RH (商品名、保土谷化学工業株式会社 製)、アイゼンスピロンイエローC-2GH(商品名、 保土谷化学工業株式会社製)、アイゼンスピロンイエロ -C-GNH (商品名、保土谷化学工業株式会社製)、 C. I. ソルペントイエロー88、C. I. ソルペント イエロー89、C. I. ソルペントイエロー25、C. 1. ソルベントイエロー163、C. 1. ソルベントイ エロー21)、オイルイエロー185 (商品名、中央合 成化学株式会社製、C. 1. ソルベントレッド18類似 品)、アルコールイエローY-10(商品名、中央合成 化学株式会社製)、C. I. ソルベントイエロー93、 C. I. ソルベントイエロー98、C. I. ソルベント イエロー104、C. I. ソルペントイエロー11

4)、C. 1. ソルペントイエロー112、C. 1. ソ ルベントイエロー105、C. 1. ソルベントイエロー 113等が挙げられる。赤色系としては、C. 1. ソル ベントレッド27、C. 1. ソルベントレッド24、 C. I. ソルベントレッド109、パリファストレッド 2303 (商品名、オリエント化学工業株式会社製)、 C. 1. ソルベントレッド8、パリファストレッド33 06 (商品名、オリエント化学工業株式会社製)、C. 1. ソルベントレッド132、オイルピンク312(商 10 品名、オリエント化学工業株式会社製)、C. I. ソル ベントレッド218、C. 1. ソルベントレッド17 9、C. I. ソルペントレッド135、C. I. ソルベ ントレッド111、C. 1. ソルベントレッド132、 C. I. ソルベントレッド122、C. I. ソルベント レッド132、オレオゾルレッド2G(商品名、田岡化 学工業株式会社製)、C. I. ソルベントレッド21 8、C. I. ソルベントレッド24、C. I. ソルベン トレッド27、C. I. ソルベントレッド18、アイゼ ンスピロンレッドBEH(商品名、保土谷化学工業株式 20 会社製)、C. 1. ソルベントレッド81、アイゼンス ピロンレッドGEH(商品名、保土谷化学工業株式会社 製)、アイゼンスピロンレッドC-GH(商品名、保土 谷化学工業株式会社製)、アイゼンスピロンレッドCー BH(商品名、保土谷化学工業株式会社製)、C. I. ソルベントレッド49、C. I. ソルベントレッド13 O、C. I. ソルベントレッド132、C. I. ソルベ ントレッド125、C. I. ソルベントレッド7、C. 1. ソルベントレッド225、C. 1. ソルベントレッ ド135、C. 1. ソルペントレッド230、C. 1. 30 ソルベントレッド127、C. I. ソルベントレッド4 9、アルコールピンクPー30(商品名、中央合成化学 株式会社製)、C. I. ソルベントレッド155、C. 1. ソルベントレッド52等が挙げられる。育色系とし ては、オイルブルー613(商品名、オリエント化学工 業株式会社製)、C. I. ソルベントブルー35)、オ イルブル一BOS(商品名、オリエント化学工業株式会 社製)、バリファストブルー1603(商品名、オリエ ント化学工業株式会社製)、C. I. ソルベントブルー 38、パリファストブルー1607(商品名、オリエン 40 ト化学工業株式会社製)、C. I. ソルベントブルー7 0、パリファストブルー2610(商品名、オリエント 化学工業株式会社製)、C. I. ソルベントブルー7 O)、C. I. ソルベントブルー70、オレオゾルブル -G(商品名、田岡化学工業株式会社製)、C. I. ソ ルペントブルー25、C. I. ソルペントブルー14、 アイゼンスピロンブルーGNH(商品名、保土谷化学工 業株式会社製)、アイゼンスピロンブルー2BNH(商 品名、保土谷化学工業株式会社製)、アイゼンスピロン ブルーBPNH(商品名、保土谷化学工業株式会社

50 製)、アイゼンスピロンブルーC-RH(商品名、保土

粘度への調盛が容易になる。

20 合物としての水溶性が悪化する。

谷化学工業株式会社製)、C. I. ソルベントブルーフ 3、C. I. ソルベントブルー67、C. I. ソルベン トブルー48、C. I. ソルベントブルー68、C. 1. ソルベントブルー25、C、1. ソルベントブルー 132)、C. I. ソルベントブルー67、カヤセット ブルードードし(商品名、日本化薬株式会社製)、アル・ コールブルーB-10 (商品名、中央合成化学株式会社 製)、C. I. ソルベントブルー94、C. I. ソルベ ントブルー78)、C. I. ソルベントブルー95、 C. 1. ソルベントブルー35、ダイアレジンブルーH 3G (商品名、三菱化成株式会社製) 等が挙げられる。 黒色系としては、C. I. ソルペントブラック3、C. 1. ソルペントブラック3、C. I. ソルペントブラッ クフ、オイルブラックBY(商品名、オリエント化学工 業株式会社製)、パリファストブラック1802(商品 名、オリエント化学工業株式会社製)、パリファストブ ラック1807(商品名、オリエント化学工業株式会社 (型)、C. I. ソルペントブラック34、C. I. ソル ペントブラック29、C. I. ソルベントブラック2 7、パリファストブラック3830(商品名、オリエン ト化学工業株式会社製)、C. I. ソルベントブラック 5、スピリットブラックSSBB、C. I. ソルベント ブラック5、C. I. ソルペントブラック5、C. I. ソルベントブラック7、オプラスプラック836(商品 名、オリエント化学工業株式会社製)、オプラスブラッ ク838(商品名、オリエント化学工業株式会社製)、 C. I. ソルベントブラック3、C. I. ソルベントブ ラック27、オレオゾルブラックAR(商品名、田岡化 学工業株式会社製)、C. 1. ソルペントブラック3、 C. I. ソルベントブラック7、アイゼンスピロンブラ ックMH(商品名、保土谷化学工衆株式会社製)、アイ ゼンスピロンブラックGMHスペシャル(商品名、保土 谷化学工業株式会社製)、アイゼンスピロンブラックR LHスペシャル (商品名、保土谷化学工業株式会社 製)、C. 1. ソルベントブラック28、C. 1. ソル ベントブラック29、C. I. ソルペントブラック7等 が挙げられる。また、アルカリ領域での溶解度が低い油 溶染料は、その油溶染料を溶解することのできる水溶性 有機溶媒と併用することにより、使用することができ

【0020】前記の染料を、単独であるいは2種以上併用することができる。

る。

【0021】染料の含有量は、他の成分、すなわち水溶性カチオン高分子化合物や液媒成分の種類や量、及びインク組成物に要求される特性等に依存して決定されるが、一般にはインク組成物全型量に対して0.5~20 重量%、好適には1~10 重量%、更に好適には1~5 重量%である。0.5 重量%以上であれば、インクジェット記録で用いた場合に、十分な光学温度を得ることができる。20 重量%以下であれば、インク吐出に適正な

【0022】本発明のインク組成物は、前配一般式 (1) で衰される繰り返し単位を含む水溶性カチオン高 分子化合物を含有する。この水溶性カチオン高分子化合 物は、前配の繰り返し単位を含むポリマーであれば特に 限定されず、ホモポリマー又はコポリマーであることが でき、あるいはそれらの混合物を用いることもできる。 【0023】前配一般式(I)において、R1~R3は同 じであるか又は異なるものであることができ、それぞれ 10 水素原子又は炭素数 1 若しくは2のアルキル基、例えば メチル基若しくはエチル基である。R\*及びR5は同じで あるか又は異なるものであることができ、それぞれ水楽 原子、炭素数1~3のアルキル基(例えば、メチル基、 エチル基、プロピル基、又はイソプロピル基)、又は炭 素数1~3のヒドロキシアルキル基(例えば、ヒドロキ シメチル基、1-若しくは2-ヒドロキシエチル基、1 ー、2ー若しくは3ーヒドロキシプロピル基、又は1ー 若しくは2ーイソプロピル基)である。また、R1~R5 の炭素数の合計は6以下である。6を越えると高分子化

【0024】前配一般式(1)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>が水素原子であり、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>が水素原子、炭素数1~3のアルキル基、又は炭素数1~3のヒドロキシアルキル基である繰り返し単位が好ましい。この場合には、高分子化合物の水溶性が更に向上し、インク組成物中での安定性が向上する。また、インクジェットヘッドノズルのメニスカス近傍でインク乾燥に伴う違膜がなく、インク目詰まりを防ぐことができる。更に、印刷物の劣化もない。

30 【0025】前配一般式(1)で表される繰り返し単位 と共にコポリマーを形成することのできるコモノマーは 特に限定されるものではないが、ビニル基を有するもの が合成の面で好適である。具体的には、エチレン、プロ ピレン、イソブチレン、スチレン、塩化ビニル、塩化ビ ニリデン、ビニルアルコール、ビニルアミン、酢酸ビニ ル、アクリル酸若しくはこのエステル類(例えば、低級 アルキルエステル)、メタクリル酸若しくはこのエステ ル類(例えば、低級アルキルエステル)、アクロニトリ ル、メチルビニルエーテル、ビニルピロリドン、ジアリ 40 ルアミン等又はこれらの変成物、又は二酸化硫資が好適 である。また、窒素を有するモノマーの場合には4級化 をすることも可能である。コモノマ一畳は、特に限定さ れるものではないが、前配一般式(1)で衰される繰り 返し単位を含む高分子化合物全体において、モル比で、 好ましくは70%以下、より好ましくは30%以下であ

【0026】本発明で用いることのできる水溶性カチオン高分子化合物の分子員は、特に限定されるものではないが、一般的には300~10000、好適には40050~500、更に好適には500~2500である。分

10

子量が300未満であると配録紙によっては耐水性が低下することがある。10000を越えると、普通紙上で耐水性を確保するために必要な高分子化合物の含有量と、安定した吐出を確保するために必要なインク組成物粘度との両立が困難になることがある。但し、特別な処理を施した配録用紙等を組み合わせて使用することによって所望の耐水性が確保される場合には、分子量が1000を越える水溶性カチオン高分子化合物を用いることができる。

【0027】前配の高分子化合物の含有量は、その種類及びアニオン部発色染料あるいは後述する水溶性溶媒の種類や温度によっても異なるが、一般にはインク組成物全重量に対して0.5~20整量%であり、好適には1~10重量%である。また、1~5重量%であれば更に好適である。0.5重量%以上であれば、インクジェット記録方法により印刷した印字物に、十分な耐水性を得ることができる。20重量%以下であればインク組成物の吐出に適正な粘度への調整が容易になる。

【0028】更に、本発明のインク組成物は、酸を含有している。使用することのできる酸は、特に限定されないが、インク組成物全体のpHを適切な範囲に調整することのできる解離定数及び水溶性を有している酸が好ましく、無機酸、例えば、塩酸、臭化水素酸、硫酸、又はリン酸、有機酸、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、iso-B酸、n-B酸、iso-B酸、n-B酸、iso-B酸、n-B酸、iso-B酸、n-B酸、iso-B或、iso-Bx iso-Bx iso-Bx

【0029】本発明のインク組成物は、前配の酸により p Hを一般的には5~11.5に、好適には6~11、 更に好適には7~10.5に調整して用いるのが好まし い。pHを5未満にすると染料粒によってはインク組成 物液への溶解性が低くなり、インクジェット用インク組 成物としての印刷設度の確保が困難になる場合がある。 また、プリンタに腐蝕が起こりやすくなる。一方、pH が11.5を越えると、安全性の面から問題が生じてく るだけでなく、ブリードを止めることが困難になる。特 に、本発明による前配染料を含む水性インク組成物(以 下、染料含有水性インク組成物と称することがある) と、アニオン顔料インク組成物としてのカーボンブラッ クインク組成物とを組み合わせて用いた場合には、ブリ 一ドの視感性が高くなり、印字品位の低下が顕著にな る。なお、本発明による前配の染料含有水性インク組成 物がブリード防止効果を有する理由は、本発明による前 紀の染料含有水性インク組成物が、アニオン分散インク 組成物と混ざりあうと、分散インク組成物が凝集するこ

とに起因しているものと考えられる。

【0030】本発明による前配の染料含有水性インク組成物は、前配のとおり、水溶性カチオン高分子化合物と酸とを溶液中に含むので、前配の水溶性カチオン高分子化合物と酸とをそのまま混合して調製することもできるが、前配高分子化合物を製造するためのモノマーと前配酸との4級化塩モノマーを使用して水溶性カチオン高分子化合物を合成し、この高分子化合物から脱酸塩あるいは塩基添加によりpHを適宜調整して調製することもできる。

【〇〇31】本発明のインクジェット用水性インク組成物は、溶媒として水を使用する。この水は、イオン交換水、限外遊過水、逆浸透水、蒸留水等の純水、又は超純水を用いることができる。また、紫外線照射、又は過酸化水素添加などにより滅菌した水を用いると、インク組成物を長期保存する場合にカビやパクテリアの発生を防止することができるので好適である。

【〇〇32】本発明のインク組成物は、プリントヘッド ノズル先端でのインク組成物の乾燥防止、インク組成物 20 の記録紙への浸透速度の向上、及び/又はインク組成物 液中での染料の溶解性を向上させる等の目的で、水溶性 の有機溶剤を含有することも可能である。水溶性有機溶 剤は、水に相溶する有機溶剤である限り特に限定され ず、任意の水溶性有機溶剤を用いることができる。好ま しくは、水よりも小さい蒸気圧を有する溶剤がよい。こ のような水溶性有機溶剤としては、エチレングリコー ル、プロピレングリコール、1,3ープタンジオール、 1. 4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、 2ープテンー1, 4ージオール、2ーメチルー2, 4ー 30 ペンタンジオール、グリセリン、1,2,6-ヘキサン トリオール等の多価アルコール類、特に2価又は3価ア ルコール類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、 又はジエチレングリコールジエチルエーテル等のエーテ ル類、特に、ジエチレングリコールのジ低級アルキルエ ーテル、アセトニルアセトン等のケトン類、ァーブチロ ラクトン、ジアセチン、エチレンカーポネート、リン酸 トリエチル等のエステル類、ホルムアミド、ジメチルホ ルムアミド、ジェチルホルムアミド、又はジメチルアセ トアミド等の窒棄化合物類、ジメチルスルホキシド、ス 40 ルホラン、又は1,3ープロパンスルトン等の硫黄化合 物類、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノー ル、2ー (メトキシメトキシ) エタノール、又は2ーイ ソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2 ーイソペンチルオキシエタノール等の低級アルコキシ低 級アルコール類、フルフリルアルコール、テトラヒドロ フルフリルアルコール、ジエチレングリコール、エチレ ングリコールモノメチルエーテル、ジェチレングリコー ルモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチ ルエーテル、ジェチレングリコールモノブチルエーテ 50 ル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコール

(7)

モノメチルエーテル、テトラエチレングリコール、プロ ピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリ コールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコール、 ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピ レングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレング リコールモノメチルエーテル、ジアセトンアルコール、 チオジグリコール、2ーメトキシエチルアセテート、ジ エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ヘ キサメチルホスホルアミド等の多官能基化合物類を挙げ ることができる。

【0033】前記の個々の有機溶剤は、各型の効果を有している場合があるので、それらの効果を考慮して使用するのが好ましい。例えば、インク組成物液の乾燥防止改善作用をも有する溶剤としては、グリセリン、ジエチレングリコール、又はチオジグリコール等の多価アルコール類を、紙へのインク組成物の浸透促進作用をも有する溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、又はトリエチレングリコールモノメチルエーテル、又はトリエチレングリコールモノメチルエーテル、スはトリエチレングリコールモノメチルエーテル、スはトリエチレングリコールモノメチルエーテル、スはトリエチレングリコールモノメチルエーテル、スはトリエチレングリコールモノメチルエーテル、スはトリエチレングリコールモノメチルエーテル、スはトリエチレングリコールモノメチルエーテル、スはトリエチレングリコールモノメチルエーテル、カールエーテル質を好適に用いることができる。また、これらの水溶性有機溶剤は、1種類又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0034】前配の水溶性有機溶剤の総含有量は、特に限定されるものではないが、好ましくは組成物全型量に対して60型量%以下、より好ましくは40~10型量%である。

【0035】本発明の染料含有インク組成物は、更に水 溶性塩基を含有していることができる。この塩基として は、アルカリ金属水酸化物(例えば、水酸化カリウム、 又は水酸化ナトリウム)、又はアンモニア等の無機塩 基、モノー、ジー若しくはトリー低級アルキルアミン (例えば、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチル アミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプ ロピルアミン、tert-ブチルアミン、ジブシルアミ ン、ジイソブチルアミン、イソプロピルアミン、sec ープチルアミン、又はペンチルアミン)、モノー、ジー 若しくはトリー低級アルケニルアミン(例えば、アリル アミン、ジアリルアミン、低級アルキル低級ヒドロキシ アルコキシアミン:3-エトキシプロピルアミン、又は 3-メトキシプロピルアミン)、低級アルキル低級アル コキシアミン (例えば、3-エトキシプロピルアミン、 又は3-メトキシプロピルアミン)、モノー、ジー若し くはトリー低級ヒドロキシアルキルアミン(例えば、2 ーアミノエタノール、2-((ジメチルアミノ)エタノ ール、2-(ジエチルアミノ)エタノール、ジエタノー ルアミン、Nープチルジエタノールアミン、トリエタノ ールアミン、又はトリイソポロパノールアミン)、イミ ノビスプロピルアミン、3ージエチルアミノプロピルア ミン、ジブチルアミノプロピルアミン、メチルアミノプ ロピルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、メチル イミノビスプロビルアミン、等の有機アミンを用いるの が好ましい。これらの塩基には、インク組成物中の染料 溶解を補助する効果がある。

12

【0036】前配の水溶性塩基の含有量は、特に限定されるものではないが、好ましい無機塩基量は組成物全型 量に対して2 型量%以下、より好ましくは1~0.01 型量%、有機塩基量は組成物全量に対して20型量%以下、より好ましくは10~1 型量%である。

【0037】更に、本発明による前記の染料含有水性インク組成物には、適常のインクジェット配録用水性インク組成物に一般的に用いられている添加剤、例えば、エチルアルコール、又はイソプロピルアルコール等の表面限力調強剤、ポリピニルアルコール、又はカルボキシメチルセルロース等の粘度調強剤、脂肪酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、又は燐酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤、アミン塩、4級アンモニウム塩、又はピリジニウム塩等のカチオン性界面活性剤、ポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコール誘導体、多価アルコール脂肪酸エステル等のノニオン性界面活性剤、フェノ酸誘導体、ベタイン誘導体、ポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコールのアミン誘導体等のール又はポリプロピレングリコールのアミン誘導体等の

ール又はポリプロピレングリコールのアミン誘導体等の 両性界面活性剤等、尿素、テトラメチル尿素、チオ尿素 等のカチオンポリマー安定化剤、蛍光増白剤、pーオキ シ安息香酸メチル、又は1,2ーベンゾイソチアゾリン ー3オン等の防菌剤、ベンゾトリアゾール等の防菌剤、 防腐剤等を必要に応じて含有することもできる。

【〇〇38】本発明の染料含有水性インク組成物は、前 配の各配合成分を任意の順序で適宜混合し、溶解(又は 分散)させた後、不純物などを遊過して除去することに 30 より、調製することができる。また、染料を適宜選択 し、更に必要により、選択された前配染料との組み合わ せで他の配合成分を適宜選択し、カラーインクジェット 用の本発明によるイエローインク組成物、マゼンタイン ク組成物、シアンインク組成物、ブラックインク組成 物、ブルーインク組成物、グリーンインク組成物、又は レッドインク組成物を調製することができる。

【〇〇39】また、本発明の染料含有水性インク組成物は、他色のアニオン分散した顔料を含むインク組成物 (以下、顔料含有水性インク組成物と称することがあ

40 る) と組合せて用いることもでこの顔料含有水性インク 祖生物のブリードを防ぐことに効果がある。

【0040】アニオン分散することのできる顔料は、特に限定されないが、例えば、有機顔料又は無機顔料のいずれでもよく、アゾ系顔料、例えば、βーナフトール系、ピラゾロン系、又はアセト酢酸アリリド系顔料、キノン系顔料、例えば、アントラピリジン、インダンスレン、フラバントロン、アントアントロン、ピラントロン、又はイソピオラントロン、縮合多環系顔料、例えば、フタロシアニン系顔料、無機系顔料、例えば、カーボンブラックを好適に用いることができる。

【0041】顔料をアニオン分散するためには、顔料そのものにアニオン基を結合させた酸化型顔料、低分子、 高分子系分散剤を添加したものが用いられる。

【0042】本発明の染料含有水性インク組成物と、前 記の顔料含有水性インク組成物とからインク組成物セットを構成することによりブリード防止に有効であるが好 ましいセット、イエロー、マゼンタ、シアン等のカラー 染料含有水性インク組成物とカーボンブラック分散水性 インクの組合せ、又はイエロー、マゼンタ、シアン等の カラー顔料分散水性インク組成物と黒色染料含有水性インクの組合せである。

#### [0043]

【作用】本発明のインクジェット用染料含有水性インク 組成物が液状インク組成物として安定して存在するにも かかわらず、記録紙上で良好な耐水性を示す理由は現在 のところ必ずしも明確ではないが、以下のように推測す ることができる(もっとも、本発明は以下の推論に限定 されるものではない)。即ち、液状インク組成物中で は、アニオン部発色染料とカチオン性高分子化合物が それぞれ解離して、安定に溶解している。一方、記録紙 上では、カチオン高分子化合物がセルロースとファンデ ルワールスカ、及び水業結合により強固に親和し固着し ていく。更に、インク組成物の乾燥に伴い、カチオン高 分子化合物とアニオン部発色染料とが造塩反応を起こ し、水不溶性化して耐水性が得られる。

【〇〇44】また、本発明の液状インク組成物は、前記成分が溶解して存在していること、及びカチオン高分子化合物にはアニオン部発色染料に対するアタック性が認められないことから、インク組成物の吐出安定性、及び長期保存性に優れている。

#### [0045]

)

【突施例】以下、突施例によって本発明を具体的に説明 するが、これらは本発明の範囲を限定するものではな い。特に断らないかぎり、%は整量%である。

【0046】 < 突施例1> モノアリルアミン(MAA)塩酸塩/ジアリルアミン(DAA)塩酸塩共型合体の調製:モノアリルアミン1モル(57.1g)に35%塩酸水溶液1モル(104g)を加えて、59%のモノアリルアミン塩酸塩水溶液を得た。

【0047】前記水溶液をロータリーエパポレータで65%の設度になるまで温縮した。次に、同様にしてジアリルアミン1モル(97.2g)に、35%塩酸1モルを加えて混合し、温縮して65%ジアリルアミン塩酸塩の、8モルとジアリルアミン0.2モルとを混合し、過硫酸アンモニウムを反応液中に2%の温度となるように添加し、55℃にて12時間型合させた。反応終了後、反応溶液をアセトン中に混合し、反応生成物を沈殿させた。沈殿物を滅圧下に乾燥させて、モノアリルアミン塩酸塩ノジアリルアミン塩酸塩共量合体(PAA塩酸塩ノMAA塩

14

【0049】<字施例3> ポリアリルアミン(PAA)塩酸塩ポリマーの調製:モノアリルアミン1モルに20型量%硫酸水溶液1モルを加え、59%のモノアリルアミン塩酸塩水溶液を得た。ロータリーエパポレーターで67%まで最縮し、アゾピス(2ーアミノジプロパン)をモノマー量に対して2%加え、50℃にて24時間墜合した。壁合終了後に精製し、乾燥して、PAA塩20酸塩ポリマーを得た。収率は、90%であった。

【0050】 < 突施例4> ポリアリルアミン (PA A) 塩酸塩ポリマーの脱塩酸調製: 突施例3で得たPA A塩酸塩ポリマー10gを水90gに溶解し、予め水酸 化ナトリウムでイオン交換したイオン交換樹脂(IRA 900:オルガノ製)を用いて、酸部を除去した。溶液 のpHは11.8であり、分子畳は5000であった。 【0051】 < 突施例5> 低分子量ポリアリルアミン (PAA) の調製:35型量%塩酸550g中に、氷冷 下5~10℃で撹拌しながらモノアリルアミン286g (5モル)を滴下した。滴下後、ロータリーエパポレー タによる減圧下にて60℃で水及び塩化水窯を除去し、 白色結晶を得た。この結晶を、減圧下にて80℃で乾燥 させ、モノアリルアミンー塩酸塩485gを得た。この 塩酸塩を熱分析 (TG) で測定したところ、4.8%の 水分を含んでいた。モノアリルアミン-塩酸塩を70重 骨%水溶液に調整し、この水溶液50gに、ラジカル開 始剤2、21-アソビス(2-アミノプロパン)二塩酸 塩を、モノアリルアミンー塩酸塩に対して1モル%の畳 で溶解させ、35型量%塩酸25gを追加した。その

40 後、60℃下で40時間静地型合させた。 壁合終了後、系をアセトン(1900g) //メタノール(100g) の混合液に注入し、生じた沈殿を遮過した。このろ過ケーキを脱塩して、分子量2000、pH12.0のPA Aを得た。

【0052】〈安施例6〉ラジカル開始剤を倍量にしたこと以外は安施例5に配数の操作を繰り返した。得られたポリアリルアミン(PAA)の分子量は1500であり、pHは11.9であった。

【0053】<突施例7>モノアリルアミンー塩酸塩水溶液温度を50型量%にしたこと以外は突施例6に配数

の操作を繰り返した。得られたポリアリルアミン (PAA) の分子畳は1000であり、pHは11.7であった

【0054】 < 突施例8> 重合温度を70℃とし、重合時間を36時間にしたこと以外は突施例7に配数の操作を繰り返した。得られたポリアリルアミン (PAA) の分子量は400であった。

【0055】 同様の重合方法を繰り返し、穏々の分子員のポリマーを得た。 重合条件として、ラジカル開始剤の使用量を増やすか、重合温度又は重合温度を高くすると低分子量の重合体になる傾向があることが分かった。 また、モノマーの塩として他の酸を使うことも可能であった。

【0056】なお、本明細書の以下の記蔵で、例えば、「PAA (MW1500)」は平均分子登1500のポリアリルアミンを意味する。

【0057】 < 交施例 9 > 前配交施例 6 で調製したPAA (MW 1500) の10 童 号 % 水溶液にC. 1. アシッドイエロー23 (2g) を溶解し、水溶液100gを調製した。この水溶液に1N塩酸水溶液を滴下し、pHを10.0に調整した。また、前配染料をC. 1アシッドレッド13 (2g)、又はC. 1アシッドブルー9 (2g)に代えて、同様にインク組成物を調製した。【0058】 < 突旋例 10 > 前配交施例 7 で調製したPAA (MW 1000) の10 重 号 % 水溶液に、C. 1. アシッドイエロー17 (3.5g)を溶解し、水溶液100gを調製した。この水溶液に1N硫酸水溶液を滴下し、pHを10.5に調整した。また、染料をC. 1アシッドレッド1 (3.5g)、又はダイレクトブルー86 (3.5g)に代えて、同様にPAA 染料水溶液を作

った。これらの溶液に、グリセリン、ジエチレングリコ ールモノブチルエーテルを10葉量%となるように添加

しインク組成物を調製した。

【0059】 < 突施例 1 1 > 前配安施例 8 調製したPAA (MW 4 0 0) の 1 0 型量%水溶液に、ダイワー J イエロー (2.0g) を溶解し、水溶液 1 0 0gを調製した。この水溶液に酢酸を滴下し、pHを 1 0.2 に調整した。また、染料を、パラチンファーストピンクー BNI(6g)、又はプロジェクトファーストピンクー BNI(6g)、又はプロジェクトファーストシアン 1 (3g) に代えて、同様にPAA染料水溶液を作成した。これらの溶液に、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールモノブチルエーテルを 1 0 型量%、サーフィノールを 1 里量%となるように添加しインク組成物を調製した。

 はパリファーストブルー1605 (3g) 代えて、同様にPAA染料水溶液を作成した。これらの溶液に、チオジグリコール、ジェチレングリコールモノエチルエーテルを10重畳%となるように添加しインク組成物を調製した。インク組成物を調製した。

【0061】 < 突施例13> カーボンブラックインク 組成物の調製:カーボンブラック50gとスチレン/ア クリル酸共繁合体5gとを水445gに配合し、ボール ミルで10時間分散して分散液を調製した。分散ボール 10 としてはジルコニアを使用した。

【0062】得られた分散液に、グリセリン及び水を添加してインク組成物を調裂した。インク組成物の組成は、カーボンブラック4.0型量%、スチレン/アクリル酸共型合体0.4型量%、グリセリン10型量%、及び残余の水であった。カーボンブラックの平均粒径は160nmであった。

【0063】〈突施例 14〉 カーボンブラックインク 組成物の調製:酸性基処理カーボンブラック (オリエント化学:マイクロジェットCW-1) 100gを、投拌 でで水400gに添加して分散液を得た。この分散液に、添加剤を加えてインク組成物とした。最終のインク組成は、カーボンブラック8.0重量%、グリセリン10重量%、トリエチレングリコールモノブチルエーテル 10重量%、サーフィノール1.0重量%、及び残余水であった。平均粒径は75nmであった。

【0064】<物性評価>調製したインク組成物を、以下の方法で評価した。

【0065】<突施例15>突施例9及び突施例13で 調製したインク組成物をプリンタに充填し、印刷した。 【0066】<突施例16>突施例10及び突施例13

で調製したインク組成物をプリンタに充填し、印刷した。

【0067】 <突施例17>突施例11及び突施例14 で調製したインク組成物をプリンタに充填し、印刷した

【0068】 < 交施例18> 交施例12及び交施例14 で調製したインク組成物をプリンタに充填し、印刷した。

【0069】<比较例1>突施例9で調製した3種のイ 40 ンク組成物の各々に、更に1N塩酸を加えpHを4にし た。3種のインク組成物の各々とも析出物が多く発生 し、プリンタに充填することができなかった。

【0070】<比较例2>突施例10に配成の方法において、1N硫酸水溶液によるpH調整工程を突施しないこと以外は突施例10に配数の方法に従って3種のインク組成物を調製し、これらのインク組成物をプリンタに充填し、印刷適性を評価した。各色インク組成物のpHは以下の通りであった。

C. I. アシッドイエロー17インク組成物=11.

50 7.

C. 1アシッドレッド1インク組成物=11.7、ダイレクトブルー86インク組成物=11.8。

【0071】なお、カーボンブラックインク組成物としては、突施例13で調製した組成物を使用した。

【0072】 < 比較例3> 突施例11に配数の方法において、PAA(MW600)を使用しないこと以外は突施例11に配数の方法に従って3種のインク組成物を調製し、これらのインク組成物をプリンタに充填し、印刷適性を評価した。なお、カーボンインク組成物としては、突施例14で調製した組成物を使用した。

【0073】 < 比較例4> 突施例12に配成の方法において、PAA(MW600)の代りにPAA-H(日東紡額株式会社製:ポリアリルアミン、分子量=10万)を用いること以外は突施例12に配成の方法に従って3種のインク組成物を調製した。これらのインク組成物の粘度は10mPasであった。これらのインク組成物をプリンタに充填し、印刷したところ、約50%のノズルからインク組成物が吐出せず、30%のノズルからは飛行曲がりが発生した。

【0074】 <比较例5>比较例2に記載の方法において、PAA(MW1000)の代りにポリエチレンイミン(SP-200;株式会社日本触媒製)を用いること以外は比较例2に記載の方法に従って3種のインク組成物を調製し、これらのインク組成物と突施例13のインク組成物とをプリンタに充填し、印刷した。各色インク組成物のpHは以下の通りであった。

C. 1. アシッドイエローインク組成物=11.8、

C. I. アシッドレッドインク組成物=11.7、

C. I. ダイレクトブルー86インク組成物=11.

8。

【0075】<評価方法>

(1) プリンタ

インクジェット記録方式プリンタ(セイコーエプソン株式会社製;カラープリンタMJー5000C)のインク組成物供給部分を改良して用いた。

【0076】(2)インク組成物

\* 作成したインク組成物を5 µmフィルターで滤過した。 このインク組成物を脱気しながらパック詰めし、針印した。パックには予めゴム部分を作っておき、ここに注射 針を入れることでインク組成物を取り出せるようにして おいた。

18

【0077】(3)耐水性

A 4 サイズの普通紙ゼロックスーP上に3.5 cm(非 記録部分) おきに1.5 cm幅のフルベタ印刷を行っ た。記録物を1時間自然放置した後に、水500mlに 10 1時間浸漬した。浸漬後、2 4時間自然乾燥し、非配録 部のインク移り温度及び配録部のインク残りを目視で評 価した。

○: 非配録部は殆ど着色しない。配録部にも変化はない。

△:非記録部にインクの付着がある。

×:被配録部にインクの付着が目立つ。配録部に温度低下がある。

【0078】(4) ブリード

耐水性評価と同様のフルベタ印刷上にワンドットライン 20 のカーボンブラックインク組成物を印刷し、カーボンブ ラックインク組成物の滲み具合を目視観察した。

◎: 紙上とカラー上の変化が認められない。

〇:カラーインク組成物上で殆ど滲みは感じられない。

Δ: やや滲む。

×: 滲みが目立つ。

【0079】(5)環境安定性

インク組成物を、(1)60℃で1日放업、及び(2) -30℃で1日放업からなるサイクルを10サイクル繰り返した後に、インク組成物成分の析出、変色等が発生

30 しないかを目視で観察した。

〇;変化なし。

△;やや、析出及び/又は変色がある。

×;析出及び/又は変色が多い。

[0080]

【殺1】

	耐水性			プリード			環境安定性		
	Y	M	С	Y	М	C	Y	М	C
実施例15	0	0	0	0	0	0	0	0	0
実施例 1 6	0	0	0	0	0	0	0	0	0
実施例 1 7	0	0	0	0	0	0	0	0	0
実施例 1 8	0	0	0	0	0	0	0	0	0
比較例2	0	0	0	×	Δ	×	0	0	0
比較例3	×	×	×	×	×	×	0	0	0
比較例4	-	_	_	-	ı	-	0	0	0
比較例 5	0	Δ	Δ	×	×	×	×	×	. 🗸

用水性インク組成物は、長期保存に対する安定性に優れ、しかも任意の紙に記録された画像の耐水性も優れている。また、本発明の染料含有インク組成物は、アニオン分散顔料含有インク組成物と組み合わせて使用した場

合に、ブリードを低減し、印字品位を向上させる。更に、本発明により得られる水性インク組成物は、インクジェット記録方式を用いたプリンター、複写機、又はファクシミリ等に広く応用することが可能である。

20

# English abstracts for the documents cited in the OA from JPO

S PN=JP 10088053 S13 1 PN=JP 10088053 T \$13/7/1 13/7/1 DIALOG (R) File 352: Derwent WPI (c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv. 011850425 ##|mage available## WPI Acc No: 1998-267335/199824 Aqueous ink jet ink composition - contains at least at least one dye. water-soluble cationic polymer, acid, water, and optionally basic Patent Assignee: SEIKO EPSON CORP (SHIH ) Number of Countries: 001 Number of Patents: 001 Patent Family: Kind Date Applicat No Kind Date Week Patent No 19980407 JP 96245352 A 19960917 199824 B JP 10088053 Priority Applications (No Type Date): JP 96245352 A 19960917 Patent Details: Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes JP 10088053 A 11 C09D-011/10 Abstract (Basic): JP 10088053 A An aqueous ink jet ink composition (P1) contains at least at least

03/04/24

alogolassic Heoliii) one dye (A), the anionic t of which produces colour, water-sol cationic polymer (B) containing repeating units of formula (I), acid (C), water (D), and optionally basic compound (E), 1-8C polyhydric alcohol (F), and/or alkyl ether of DEG or PG (G). In (I), R1-3 = H or 1-2C alkyl group: R4, R5 = H or 1-3C alkyl or 1-3C hydroxyalkyl group; where the total of carbon numbers of R1-5 at most 6; and n = 0-2. Also claimed is an ink jet ink set (P2) containing (P1) and an ink composition containing anionically dispersed pigment. ADVANTAGE - (P1) and (P2) are excellent in both storage stability and discharge stability and can give picture images having excellent water resistance. Dwg. 0/0

Derwent Class: A97; E24; G02; T04 International Patent Class (Main): CO9D-011/10

S PN=JP11 315229 S14 0 PN=JP11 315229 S PN=JP 11315229 1 PN=JP 11315229 \$15 T \$15/7/1 15/7/1

DIALOG(R) File 352: Derwent WPI (c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012903681

WPI Acc No: 2000-075517/200007

Aqueous ink for ink jet recording on recording medium such as paper consists of an organic acid or its salt, water, water-soluble coloring

agent and cationic water-soluble polymer Patent Assignee: SEIKO EPSON CORP (SHIH )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week A 19991116 JP 98123755 JP 11315229 19980506 200007 B Α

Priority Applications (No Type Date): JP 98123755 A 19980506

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

12 CO9D-011/00 JP 11315229 Α

Abstract (Basic): JP 11315229 A

NOVELTY - An aqueous inkjet recording ink consists of an organic acid or its salt, water, water-soluble coloring agent and cationic water-soluble polymer.

USE - For inkjet recording on recording medium such as paper.

ADVANTAGE - The aqueous ink excels in water resistance and an image with high resolution and quality can be recorded on the recording medium. The storage stability of ink and dependability of the printer head are maintained.

Dwg. 0/0

Derwent Class: A97; E19; G02; G05; T04

International Patent Class (Main): CO9D-011/00

S PN=JP 10279873 \$16 1 PN=JP 10279873

```
DISIOSCIASSIC MEDICITY
     ıt.
T S16/7/1
 16/7/1
DIALOG (R) File 352: Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.
011999085
WPI Acc No: 1998-415995/199836
Water resistant, high print density, aqueous ink-jet printing ink -
comprising aqueous dispersion of particles of polymer with salt-forming
groups, which encloses hydrophobic ink
Patent Assignee: KAO CORP (KAOS
Inventor: AZUMA K; SAWADA M; TSUTSUMI T
Number of Countries: 026 Number of Patents: 004
Patent Family:
                                                    Date
Patent No.
              Kind
                     Date
                             Applicat No.
                                            Kind
                                                  19980205 199836
               A1 19980812 EP 98102013
£P=857766
                                             Α
                   19981020 JP 9810908
                                             Α
                                                  19980123
                                                            199901
JP 10279873
               Α
US 5998501
                   19991207 US 9817222
                                                  19980202
                                                            200004
               Α
                                             Α
               B2 20030317 JP 9810908
                                                  19980123 200323
JP 3386998
                                             Α
Priority Applications (No Type Date): JP 9724678 A 19970207
Patent Details:
Patent No Kind Lan Pg Main IPC
                                     Filing Notes
EP 857766
              A1 E 16 C09D-011/00
   Designated States (Regional): AL AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI
   LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI
JP 10279873
             Α
                    11 C09D-011/10
US 5998501
                       C09D-011/02
              Α
                                     Previous Publ. patent JP 10279873
                    11 CO9D-011/00
JP 3386998
              B2
Abstract=(Basic)::EP=857766 A
        A process for producing an aqueous ink for ink-jet printing
    comprises: (a) dissolving a polymer having a salt-forming group and a
    hydrophobic dye in a water-insoluble organic solvent; (b) adding water
    and a neutralising agent to ionise the salt-forming group of the
    polymer: (c) emulsifying the mixture; and (d) removing the solvent from
    the emulsion to obtain an aqueous dispersion of the polymer particles.
    in which the dye has been enclosed.
        USE - For aqueous ink-jet printing.
        ADVANTAGE - The ink gives a higher print density and has excellent
    fixability to the material to be printed and water resistance. It has
    improved storage stability and scorching of a printer head is
    prevented.
        Dwg. 0/0
Derwent Class: A14; A26; A97; E24; G02; P75
International Patent Class (Main): CO9D-011/00; CO9D-011/02; CO9D-011/10
International Patent Class (Additional): B41J-002/01; B41M-005/00;
  C08F-216/12; C08F-218/02: C08F-220/56; C08F-230/06; C08F-283/12:
  C08F-290/06
?
S PN=JP 9241565
             1 PN=JP 9241565
    $17
```

```
S17 1 PN=JP 9241565
?

T S17/7/1

17/7/1

DIALOG (R) File 352:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011440109

WPI Acc No: 1997-418016/199739

Aqueous ink-jet printing ink for ink-jet recording and printing system —
```

```
comprises hydrophobic dye contained in particles of aqueous dispersion of
polyvinyl monomer, giving excellent water resistance, etc.
Patent Assignee: KAO CORP (KAOS )
Inventor: SAWADA M; TSUTSUMI T
Number of Countries: 005 Number of Patents: 008
Patent Family:
Patent No
              Kind
                     Date
                              Applicat No.
                                             Kind
                                                    Date
                                                             Week
                                                            199739
               A2 19970827 EP 97102875
                                                  19970221
€P=791610
                                              Α
                   19970916 JP 9648498
                                                  19960306
                                                            199747
JP 9241565
               Α
                                              Α
JP 9286939
               Α
                   19971104 JP 9724680
                                              Α
                                                  19970207
                                                            199803
US 5852074
                                                  19970224
                                                            199907
               Α
                   19981222 US 97806236
                                              A
               B2
                                                  19970207
                                                            200254
                   20020722
                             JP 9724680
                                              Α
JP 3304802
               B2
JP 3322790
                   20020909 JP 9648498
                                                  19960306
                                                            200264
                                              A
                   20021127 EP 97102875
                                                  19970221
                                                            200279
EP 791610
               B1
                                              A
                             EP 200211692
                                                  19970221
                                              Α
                   20030109
DE 69717327
               Ε
                             DE 617327
                                              A
                                                  19970221
                                                            200312
                             EP 97102875
                                                  19970221
                                              Α
Priority Applications (No Type Date): JP 9648498 A 19960306; JP 9635081 A
  19960222
Cited Patents: No-SR. Pub
Patent Details:
Patent No Kind Lan Pg
                         Main IPC
                                     Filing Notes
              A2 E 19 C08F-230/08
EP 791610
   Designated States (Regional): DE FR GB
                     8 CO9D-011/10
JP 9241565
              A
JP 9286939
                    11 CO9D-011/00
              Α
                       C09D-011/10
US 5852074
              Α
                                     Previous Publ. patent JP 9286939
JP 3304802
              B2
                    10 CO9D-011/00
                                     Previous Publ. patent JP 9241565
JP 3322790
                     8 C09D-011/00
              B2
              B1 E
                       C08F-230/08
EP 791610
                                     Related to application EP 200211692
                                     Related to patent EP 1245652
   Designated States (Regional): DE FR GB
DE 69717327 E
                       C08F-230/08
                                     Based on patent EP 791610
```

### Abstract (Basic) EP-791610 A

An aqueous ink-jet printing ink comprises a hydrophobic dye (B) contained in the particles of an aqueous dispersion (A) of particles of a vinyl polymer formed by co-polymerising: (a) at least one monomer (a) selected from: (i) a silicone macromer (a-1) of formula (1). X(Y) nSi(R) 3-m(Z) m (1). X = polymerisable unsaturated group; Y =divalent bond group; R = H, lower alkyl group, aryl group or alkoxy. group; Z = monovalent group of siloxane polymer of number average molecule wt. (Mn) of at least 500; n = 0 or 1; and m = 1-3. (ii) an acrylamide monomer; and (iii) a methacrylamide monomer (a-3) without salt forming group; (c) a polymerisable unsaturated monomer (c) with a salt forming group; and (d) a monomer (d) which polymerises the monomers in radical polymerisation initiator. Also claimed are: (1) an aqueous ink-jet printing ink as above except (a) is replaced with: (b) a styrene macromer (b) of a styrene homopolymer or a styrene copolymer with a polymerisable functional group at one terminal end; and (2) processes for producing the above inks.

USE - The aqueous ink product is used for an ink-jet recording and printing system (claimed).

ADVANTAGE - The ink has excellent water resistance and can prevent scorching of ink onto a printer head.

Dwg. 0/0

Derwent Class: A13; A14; A97; G02; P75; T04
International Patent Class (Main): C08F-230/08; C09D-011/00; C09D-011/10
International Patent Class (Additional): B41J-002/01; B41M-005/00;
C08F-002/44; C08F-220/56; C08F-290/04; C08F-290/06

```
S PN=JP 11269418
S18 1 PN=JP 11269418
```

! Return to logon page!

\$3.50 INTERNET

\$91.29 17 Types \$167.48 Estimated cost File352

\$170.98 Estimated cost this search

\$171.02 Estimated total session cost

10/10:5

\$91.29 17 Type(s) in Format 7

2.635 DialUnits